



DEUTSCHES  
PATENTAMT

②1 Aktenzeichen: P 25 26 046.2-42  
②2 Anmeldetag: 11. 6. 75  
④3 Offenlegungstag: 2. 1. 76  
④5 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 30. 10. 86

DE 2526046 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
11.06.74 IT 23849A-74

⑦3 Patentinhaber:  
Montedison S.p.A., Mailand/Milano, IT

⑦4 Vertreter:  
Wolff, H., Dipl.-Chem. Dr.jur.; Beil, H., Dr.jur.,  
Rechtsanw., 6230 Frankfurt

⑦2 Erfinder:  
Cassar, Luigi; Foà, Marco, Novara, IT; Gardano,  
Andrea, Trino Vercellese, Vercelli, IT

⑤6 Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene  
Druckschriften nach § 44 PatG:  
NICHTS-ERMITTELT

⑤4 Verfahren zur Herstellung von aromatischen Carbonsäuren

DE 2526046 C2

## Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von aromatischen Carbonsäuren durch Umsetzung von Benzol-, Benzyl-, Styrol- und Naphthalinhalogeniden mit Kohlenmonoxid in Gegenwart von

- a) einem Palladium-Komplex der allgemeinen Formel



in der  $m$  eine ganze Zahl von 2 bis 4 und  $\text{R}$  gleichartige oder ungleichartige Restgruppen, bestehend aus Phenyl- und Alkylresten, bedeuten, oder

- b) einem Palladium-Komplex der allgemeinen Formel



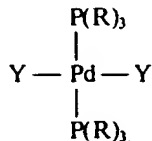
in der

$\text{R}$  die vorstehend dafür angegebene Bedeutung hat,

$p$  eine ganze Zahl von 1 bis 2 und

$n$  eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeuten, oder

- c) einem Palladium-Komplex der allgemeinen Formel



in der  $\text{R}$  die vorstehend dafür angegebene Bedeutung hat, und  $\text{Y}$  ein Halogenatom oder eine Arylgruppe ist, als Katalysator sowie in Gegenwart eines quaternären Alkylammoniumsalzes mit insgesamt mindestens 6 Kohlenstoffatomen,

dadurch gekennzeichnet, das man die Umsetzung in einem flüssigen Zweiphasensystem aus

- a) dem aromatischen Halogenid und dem Phosphin-Palladium-Komplex oder deren Lösungen in einem mit Wasser nicht mischbaren Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel und  
b) einer wäßrigen NaOH- oder KOH-Lösung, die das quaternäre Alkylammoniumsalz enthält,

wobei das Molverhältnis von Pd/organischem Halogenid 0,1 : 1 bis 0,0001 : 1 beträgt und das Molverhältnis von NaOH oder KOH zu dem organischen Halogenid größer als äquimolar ist, bei einer Temperatur von etwa 50 bis 150°C durchführt und das erhaltene Produkt ansäuert.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen aromatischen Carbonsäuren können als Rohprodukte oder Zwischenprodukte auf verschiedenen technologischen Gebieten angewendet werden, z. B. zur Herstellung von kosmetischen Produkten (z. B. Parfüm aus Benzoesäure und Phenyllessigsäure), von Produkten

für die Landwirtschaft (z. B. Propylamid, 3,5-Dichlor-N-(1,1-dimethyl)-2-propenyl-benzamid oder ein Insektizid auf Basis von Phentoat), von Farbstoffen und Pigmenten (z. B. Naphthoesäure) der von Weichmachern (z. B. Terephthalsäure).

Es ist bekannt, Carbonsäuren durch Umsetzung von organischen Halogeniden mit Kohlenmonoxid, katalysiert durch Systeme basierend auf Kobalt(II)- oder Nickel-tetracarbonyl, assoziiert mit Jod- und/oder Brom-Ionen oder durch Eisen/Mangan-Systeme, assoziiert mit Nickelchlorid und Thioharnstoff, oder durch Rhodiumkomplexe herzustellen.

Alle diese Verfahren zeigen jedoch verschiedene Nachteile, die hauptsächlich in der bevorzugten Anwendung von hohen Kohlenmonoxid drücken, in der Notwendigkeit, den Katalysator getrennt herzustellen, in den Reaktionsgeschwindigkeiten oder in den niedrigen Ausbeuten und in der Anwendung von ausgefallenen Lösungsmitteln, liegen.

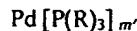
Aus der GB-PS 11 49 359 ist bekannt, aromatische Säurehalogenide durch Umsetzen von Arylhalogeniden mit Kohlenmonoxid in Gegenwart von komplexen Platin- oder Palladium-Katalysatoren herzustellen.

Diese Reaktion, die auf die aromatischen Halogenide beschränkt ist, wird jedoch praktisch unter extremen Temperatur- und Druckbedingungen durchgeführt, die die Reaktion vom technischen Standpunkt kaum entwicklungsfähig machen. Da diese Reaktion sich außerdem in homogener Phase entwickelt, wird der Katalysator in einer getrennten Stufe wiedergewonnen, was eine weitere Komplikation des Verfahrens zur Folge hat.

Schließlich läßt dieses letztgenannte Verfahren bei Anwendung aromatischer Polyhalogenide nur die Herstellung von polycarboxylierten Produkten zu, d. h. es ist nicht möglich, aufeinanderfolgend die Halogene zu substituieren.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen Carbonsäuren bereitzustellen, das die Nachteile der bekannten Verfahren nicht aufweist. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch Umsetzung von Benzol-, Benzyl-, Styrol- und Naphthalinhalogeniden mit Kohlenmonoxid in Gegenwart von

- a) einem Palladium-Komplex der allgemeinen Formel



in der  $m$  eine ganze Zahl von 2 bis 4 und  $\text{R}$  gleichartige oder ungleichartige Restgruppen, bestehend aus Phenyl- und Alkylresten, bedeuten, oder

- b) einem Palladium-Komplex der allgemeinen Formel



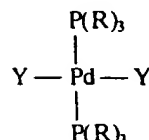
in der

$\text{R}$  die vorstehend dafür angegebene Bedeutung hat;

$p$  eine ganze Zahl von 1 bis 2 und

$n$  eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeuten, oder

- c) einem Palladium-Komplex der allgemeinen Formel



in der R die vorstehend dafür angegebene Bedeutung hat, und Y ein Halogenatom oder eine Arylgruppe ist, als Katalysator sowie in Gegenwart eines quaternären Alkylammoniumsalzes mit insgesamt mindestens 6 Kohlenstoffatomen

gelöst, und ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in einem flüssigen Zweiphasensystem aus

- a) dem aromatischen Halogenid und dem Phosphin-Palladium-Komplex oder deren Lösungen in einem mit Wasser nicht mischbaren Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel und
- b) einer wäßrigen NaOH- oder KOH-Lösung, die das quaternäre Alkylammoniumsalz enthält,

wobei das Molverhältnis von Pd/organischem Halogenid 0,1 : 1 bis 0,0001 beträgt und das Molverhältnis von NaOH oder KOH zu dem organischen Halogenid größer als äquimolar ist, bei einer Temperatur von etwa 50 bis 150°C durchgeführt und das erhaltene Produkt ansäuert.

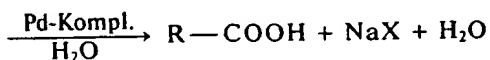
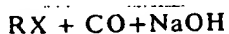
Als Benzoyl-, Benzyl-, Styrol- oder Naphthalinhalogenid kann ein Chlorid, Bromid oder Jodid eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in einem organisch/wäßrigen Zwei-Phasensystem durchgeführt, dessen organische Phase aus dem aromatischen Halogenid, wenn es flüssig ist, oder aus dessen Lösung in einem mit Wasser nicht mischbaren Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel besteht, in dem auch das Palladium-Phosphin-Katalysatorsystem löslich sein soll, während dessen wäßrige Phase aus einer wäßrigen NaOH- oder KOH-Lösung besteht, die das quaternäre Alkylammoniumsalz enthält.

Bevorzugte Beispiele für organische Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel sind: Benzol, Toluol, Xylol oder Heptan.

Die Reaktion wird bei einer Temperatur von etwa 50 bis etwa 150°C, vorzugsweise von etwa 80 bis etwa 130°C durchgeführt und ist gewöhnlich innerhalb von etwa 2 bis etwa 20 Stunden beendet, was von den Temperaturbedingungen, Konzentrationen, Art der Reaktanten und des eingesetzten Katalysators abhängt.

Die Reaktion läßt sich durch folgendes Reaktionsschema wiedergeben:



worin

X das Halogenatom darstellt, das ersetzt werden soll, und

R den Rest des aromatischen Halogenids bedeutet.

Es ist auch möglich, von aromatischen Polyhalogeniden ( $R(X)_2$ ,  $R(X)_3$ ) auszugehen und selektiv ein Halogenatom durch die entsprechende Carboxylgruppe zu substituieren.

NaOH oder KOH wird in Form einer wäßrigen Lösung, vorzugsweise in einer Konzentration von etwa 50 Gew.-%, die das quaternäre Alkylammoniumsalz mit insgesamt mindestens 6 Kohlenstoffatomen, z. B. Trimethylbenzylammoniumchlorid oder Tetrabutylammoniumjodid, enthält, in das Zweiphasensystem eingeführt, in dem die organische Phase aus dem aromatischen Ha-

logenid und dem katalytisch wirkenden Phosphin-Palladiumkomplex oder aus deren Lösungen in mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln, z. B. gesättigten aromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, Toluol oder Heptan, besteht.

Das Ausgangshalogenid wird vorzugsweise in Konzentrationen von etwa 5 bis etwa 20 Gew.-% eingesetzt. Diese Werte sind nicht kritisch. Sie werden im Hinblick auf eine leichte Verfahrensdurchführung vorgeschlagen.

Das Halogenid kann dem Reaktionsmedium langsam beigemischt werden.

Das Molverhältnis von NaOH oder KOH zu dem organischen Halogenid ist größer als das äquimolare Verhältnis.

Ein bestimmtes Molverhältnis des quaternären Alkylammoniumsalzes zu NaOH oder KOH ist nicht erforderlich. Es genügen katalytische Mengen des quaternären Alkylammoniumsalzes.

Das Molverhältnis zwischen dem Palladium des katalytisch wirkenden Komplexes und dem organischen Halogenid kann, da es sich um eine katalytische Reaktion handelt, innerhalb weiter Grenzen variieren. Gute Ergebnisse werden unter allen Umständen mit Verhältnissen von 0,1 : 1 bis 0,0001 : 1 erhalten.

Der Phosphin-Palladium-Komplex-Katalysator kann durch freie Phosphine im Überschuß begleitet sein. Der Phosphin-Palladium-Komplex kann leicht durch Reaktion von  $PdCl_2(C_6H_5CN)_2$  und Phosphin direkt im Reaktionsmedium in an sich bekannter Weise erhalten werden.

Als Phosphin wird vorzugsweise Triphenylphosphin eingesetzt, da es leicht erhältlich und billig ist.

Die Reaktion wird schließlich in einer Kohlenmonoxid-Atmosphäre, vorzugsweise bei einem Druck von 1,01 bis etwa 15,2 bar durchgeführt.

Einige Beispiele für Ausgangshalogenide sind: Brombenzol, Dibrombenzol, Trichlorbenzol, Benzylchlorid, Bromstyrol, 1-Brom-naphthalin und Jodbutan.

Nach einer der möglichen Ausführungsformen läßt sich das Verfahren in folgender Weise durchführen. In ein Reaktionsgefäß, ausgestattet mit einem Rührer und einer die Temperatur regulierenden Vorrichtung, werden unter Kohlenmonoxidatmosphäre das Lösungsmittel, das Natriumhydroxid, das Ausgangshalogenid und der Phosphin-Palladium-Komplex-Katalysator, gegebenenfalls auch freies Phosphin und das Alkylammoniumsalz eingeführt.

Das organische Halogenid kann auch in Kohlenwasserstofflösung zugegeben werden. Die Mischung wird dann auf die gewünschte Temperatur gebracht, auf der sie unter Kohlenmonoxidatmosphäre bis zur Beendigung der Reaktion (d. h. Beendigung der CO-Absorption) gehalten wird.

Sodann folgen die mit dem Abtrennen der wäßrigen Phase verbundenen Trennvorgänge, die auch kontinuierlich durchgeführt werden können, das Ansäuern der wäßrigen Phase mit ankonzentrierter Schwefel- oder Salzsäure und Extraktion der erhaltenen Säure in an sich bekannter Weise.

Die organische Phase wird direkt in den Kreislauf zurückgeführt, ohne daß es nötig ist, den Katalysator getrennt wiederzugewinnen, weil es sich bei der Reaktion um eine Zweiphasenreaktion handelt.

Das Verfahren der Erfindung weist gegenüber den bekannten Verfahren folgende Vorteile auf:

- 1) Es werden keine giftigen Metallcarbonyle, wie  $Ni(CO)_4$  oder  $[Co(CO)_4]$ , benutzt;

- 2) Die Anwendung der Zweiphasentechnik ermöglicht eine kontinuierliche Extraktion der aus der organischen Phase stammenden Carbonsäure in die wäßrige Phase und somit eine leichtere Durchführung eines kontinuierlichen Verfahrens;
- 3) Der Katalysator bleibt in der organischen Phase und kann in den Kreislauf zurückgeführt werden, ohne daß man ihn abtrennen muß;
- 4) Die Anwendung der anorganischen Base (NaOH oder KOH) und des Alkylammoniumsalzes ermöglicht eine Verfahrensführung unter milderen Temperatur- und Druckbedingungen als bei den bekannten Verfahren;
- 5) Es wird bei einem niedrigen Kohlenmonoxidruck ( $< 15,2$  bar) gearbeitet, wodurch die Bildung wesentlicher Mengen Natriumformiat vermieden wird, das sich bei hohen Drücken und Temperaturen leicht bilden kann;
- 6) Bei Verwendung von polyhalogenidierten aromatischen Verbindungen ermöglicht es die Substitution eines einzigen Halogenatoms durch eine COOH-Gruppe.

Das Verfahren der Erfindung soll durch die folgenden Beispiele näher erläutert werden. Beispiele 4 und 7 stellen Vergleichsbeispiele dar, die zeigen, daß bei Abwesenheit von NaOH (Beispiel 4) oder vom quaternären Ammonium-Salz (Beispiel 7), also außerhalb der parametrischen Bedingungen der Erfindung, das Carbonsäureprodukt überhaupt nicht oder nur in außerordentlich niedrigen Ausbeuten gebildet wird.

#### Beispiel 1

In einem 50-cm<sup>3</sup>-Kolben, ausgestattet mit einem Magnetrührer, wurden unter einem Kohlenoxidkopf Brombenzol (3,0 g), p-Xylol (8,0 cm<sup>3</sup>), NaOH in 50%-iger Konzentration (5,0 cm<sup>3</sup>), Tetrabutylammonium-jodid (0,2 g), Pd[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub> (0,2 g), Triphenylphosphin (0,2 g) eingeführt und die Mischung dann auf eine Temperatur von 95 bis 98°C gebracht. In etwa 4 Stunden und 30 Minuten wurden 340 cm<sup>3</sup> Kohlenmonoxyd absorbiert.

Die erhaltene Reaktionsmischung verdünnte man dann mit 10 cm<sup>3</sup> Wasser und führte sie in einen Scheidetrichter über. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt, mit konzentrierter HCl angesäuert und dann mit Äthyläther extrahiert. Der so erhaltene Ätherextrakt enthielt 2,0 g Benzoesäure (Ausbeute 86%, auf eingeführtes Brombenzol).

#### Beispiel 2

In einen 50-cm<sup>3</sup>-Kolben, ausgestattet mit einem Magnetrührer, führte man unter einem Kohlenmonoxidkopf Brombenzol (3,0 g), p-Xylol (8,0 cm<sup>3</sup>), 4n NaOH (10 cm<sup>3</sup>), Tetrabutylammonium-jodid (0,2 g), Pd[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub> (0,2 g), Triphenylphosphin (0,2 g) ein und erhöhte die Temperatur auf 86 bis 88°C, auf der man die Mischung unter Rühren etwa 5 Stunden hielt. Es wurden 360 cm<sup>3</sup> CO absorbiert. Danach unterbrach man das Rühren, ließ die beiden Schichten sich trennen, wonach man die wäßrige Lösung mit einem Saugheber aus dem Kolben herausholte, so daß in dem Kolben nur die organische Phase zurückblieb.

Die wäßrige Phase wurde dann angesäuert, mit Äthyläther extrahiert und der erhaltene Ätherextrakt dann getrocknet, wobei man 1,7 g Benzoesäure erhielt. Der Xylollösung wurden Tetrabutylammonium-jodid (0,2 g),

Brombenzol (3,0 g), 4n NaOH (10 cm<sup>3</sup>) unter einer CO-Atmosphäre zugemischt.

Die Mischung wurde bei 86 bis 88°C etwa 12 Stunden unter Rühren gehalten, wobei 380 cm<sup>3</sup> Kohlenoxid absorbiert wurden. Die organische Phase trennte man dann ab, man säuerte sie an und extrahierte sie mit Äthyläther. Der Ätherextrakt enthielt 1,5 g Benzoesäure (Ausbeute 69%, auf die Gesamtmenge des eingeführten Brombenzols bezogen).

#### Beispiel 3

In einen 200-cm<sup>3</sup>-Autoklaven, ausgestattet mit einem Magnetrührer, einem Thermometer und einem Manometer wurden Brombenzol (9,0 g), p-Xylol (24 cm<sup>3</sup>), 4n NaOH (30 cm<sup>3</sup>), Tetrabutylammonium-jodid (0,6 g), Triphenylphosphin (0,6 g) sowie Pd[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub> (0,6 g) eingeführt.

Der Autoklav wurde dann mit CO gewaschen und mit 8,1 bar Kohlenmonoxid beladen. Darauf wurde die Temperatur bis auf 90 bis 95°C gebracht und die Mischung unter Rühren etwa 2 Stunden und 30 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Der Druck wurde auf 9,12 bis 10,13 bar CO gehalten. Der Versuch wurde in der im Beispiel 2 angegebenen Weise durchgeführt, wobei man 6,0 g Benzoesäure (in einer Ausbeute von 85,5%, auf eingeführtes Brombenzol bezogen) erhielt.

#### Beispiel 4

Der Versuch wurde in der in Beispiel 3 angegebenen Weise, jedoch ohne NaOH durchgeführt. Es wurde keine Benzoesäure erhalten.

#### Beispiel 5

In einen 100-cm<sup>3</sup>-Kolben, ausgestattet mit einem mechanischen Rührer und einem Thermometer, wurden unter einem Kohlenmonoxidkopf p-Dibrombenzol (7,0 g), p-Xylol (30 cm<sup>3</sup>), NaOH bei 50% Konzentration (70 cm<sup>3</sup>), PdCl<sub>2</sub> · (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>2</sub> (0,1 g), Tetrabutylammonium-jodid (0,6 g) sowie Triphenylphosphin (1,2 g) eingeführt.

Die Temperatur wurde auf 90°C erhöht und die Mischung unter einer CO-Atmosphäre bei 1,01 bar, unter heftigem Rühren etwa 5 Stunden gehalten.

Die weitere Aufarbeitung der Mischung erfolgte in der in Beispiel 2 angegebenen Weise, wobei man 4,8 g einer Säurefraktion erhielt, die aus p-Brombenzoesäure mit einem Titer von 95% bestand (Ausbeute 77%, auf eingeführtes p-Dibrombenzol bezogen).

#### Beispiel 6

Der Versuch von Beispiel 5 wurde unter Verwendung von 0,05 g PdCl<sub>2</sub> · (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>2</sub> wiederholt. Man erhielt 5,2 g p-Brombenzoesäure (in einer Ausbeute von 88%, auf eingeführtes p-Dibrombenzol bezogen).

#### Beispiel 7

Der Versuch von Beispiel 5 wurde wiederholt, jedoch Tetrabutylammonium-jodid weggelassen. Man erhielt 1,5 g p-Brombenzoesäure (Ausbeute 25%, auf eingeführtes p-Dibrombenzol bezogen).

In die Apparatur des Beispiels 5 wurden p-Dibrombenzol (7,0 g), NaOH in 50%-iger Konzentration (70 cm<sup>3</sup>), p-Xylol (30 cm<sup>3</sup>), PdCl<sub>2</sub> · (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>2</sub> (0,1 g), Tetrabutylammonium-jodid (0,6 g), Tris-(bis-methoxyphenyl)-phosphin (1,2 g) eingeführt, darauf die Temperatur auf 90°C gebracht und die Mischung unter Rühren für etwa 4 Stunden unter CO bei 1,01 bar gehalten. Die weitere Aufarbeitung der Mischung erfolgte in der in Beispiel 2 angegebenen Weise, wobei man 5,1 g p-Brombenzoesäure in 96%-iger Konzentration erhielt (Ausbeute 82%, auf eingeführtes p-Dibrombenzol bezogen).

## Beispiel 9

In einen 500-cm<sup>3</sup>-Autoklaven, ausgestattet mit einem mechanischen Rührer, wurden 1,3,5-Trichlorbenzol (7,0 g), p-Xylol (50 cm<sup>3</sup>), NaOH von 20%-iger Konzentration (100 cm<sup>3</sup>), PdCl<sub>2</sub> · 5 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub> (0,2 g), Triphenylphosphin (0,6 g), Tetrabutylammonium-jodid (0,6 g) eingeführt, und nachdem die Mischung mit CO gewaschen worden war, der Autoklav bis auf 130°C erhitzt und die Mischung bei dieser Temperatur unter Rühren und unter einem Druck von 5,07 bis 6,08 bar für etwa 5 Stunden gehalten.

Die wäßrige Phase trennte man dann ab, säuerte sie mit Chlorwasserstoffsäure an und extrahierte sie mit Äthyläther (dreimal mit je 100 cm<sup>3</sup>). Aus dem Ätherextrakt erhielt man nach dem Trocknen einen Rückstand von 3,7 g 3,5-Dichlorbenzoesäure.

Die Xylol-Lösung enthielt einen 1,3,5-Trichlorbenzol-Rest, der in den Kreislauf zurückgeführt wurde. (Die Ausbeute betrug 50%, auf eingeführtes 1,3,5-Trichlorbenzol bezogen.)

## Beispiel 10

In einen 200-cm<sup>3</sup>-Autoklaven, ausgestattet mit einem Magnetrührer und einem Thermometer, wurden 1,3,5-Trichlorbenzol (7,0 g), p-Xylol (24 cm<sup>3</sup>), NaOH bei 20%-iger Konzentration (30 cm<sup>3</sup>), PdCl<sub>2</sub>[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (0,6 g), P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (1,2 g) und Tetrabutylammonium-jodid (0,6 g) eingeführt, der Autoklav dann mit Kohlenmonoxid gewaschen, danach die Mischung auf eine Temperatur von 110°C gebracht und auf dieser Temperatur unter Rühren für etwa 6 Stunden unter einem CO-Druck von 9,12 bis 10,13 bar gehalten. Danach ließ man die Mischung sich abkühlen und trennte die wäßrig-alkalische Phase ab.

Der Xylol-Lösung, mit der der Autoklav beschickt war, mischte man eine 20% NaOH (30 cm<sup>3</sup>) und Tetrabutylammonium-jodid (0,6 g) zu, hielt die erhaltene Mischung etwa 6 Stunden unter einem CO-Druck von 9,12 bis 10,13 bar auf 110°C, trennte danach eine zweite wäßrige Phase in der oben angegebenen Weise ab und wiederholte die Operation dann ein drittes Mal.

Aus den drei wäßrigen Phasen erhielt man 1,2 g, 1,4 g bzw. 1,6 g 3,5-Dichlorbenzoesäure. (Die Ausbeute betrug 57%, auf eingeführtes 1,3,5-Trichlorbenzol bezogen.)

## Beispiel 11

In einen 1-Liter-Autoklaven, ausgestattet mit einem mechanischen Rührer, einem Thermometer und einem Unter-Spiegelcinlaßrohr mit Laschenverbindung zum

Einleiten von Flüssigkeiten, wurden

p-Xylol	50 cm <sup>3</sup>
PdCl <sub>2</sub> · (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN) <sub>2</sub>	0,1 g
NaOH	80 g
H <sub>2</sub> O	200 g
Tetrabutylammonium-jodid	0,6 g
Triphenylphosphin	1,2 g

eingeführt. Darauf wurde die Temperatur auf 85 bis 90°C gebracht und unter 5,07 bis 6,08 bar CO etwa 3 Stunden etwa 25 g Benzylchlorid, gelöst in 25 cm<sup>3</sup> p-Xylol, eingeführt. Die Mischung hielt man etwa 2 weitere Stunden auf 85 bis 90°C, trennte danach die wäßrige Phase ab, säuerte sie mit konzentrierter HCl an und extrahierte sie mit Äthyläther (dreimal mit je 100 cm<sup>3</sup>). Aus dem Ätherextrakt erhielt man nach dem Trocknen einen Rückstand von 21 g Phenylelessigsäure. (Die Ausbeute betrug 78%, auf eingeführtes Benzylchlorid bezogen.)

## Beispiel 12

Nach den in Beispiel 1 angegebenen Verfahren wurden PdCl<sub>2</sub> · (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>2</sub> (33,5 mg), P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (335 mg), Tetrabutylammonium-jodid (200 mg), NaOH von 30%-iger Konzentration (24 cm<sup>3</sup>), p-Xylol (10 cm<sup>3</sup>) und p-Bromstyrol (2,3 g) zur Reaktion gebracht.

Bei weiterer Behandlung dieser Mischung wurde die Säurefraktion von der Neutralfraktion mittels Bicarbonat getrennt, wobei man 420 mg Cinnamylsäure erhielt (die Ausbeute war quantitativ, auf eingeführtes p-Bromstyrol bezogen).

## Beispiel 13

In einen 1-Liter-Autoklaven mit einem mechanischen Rührer, einer Zuführungspumpe für Flüssigkeiten und einem Thermometer wurden 200 cm<sup>3</sup> Wasser, 80 g NaOH, 50 cm<sup>3</sup> p-Xylol, 0,1 g PdCl<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>2</sub>, 0,3 g P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> und 0,6 g Tetrabutylammonium-jodid eingeführt, danach die Autoklaven-Innentemperatur auf 90 bis 95°C gebracht und unter einem 6,08 bar-Druck von CO innerhalb von mehr als 4 Stunden etwa 25 g Benzylchlorid und 0,3 P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> gelöst in 25 cm<sup>3</sup> p-Xylol, eingespeist. Das CO, das eingespeist wurde, um einen Druck von 5,07 bis 6,08 bar aufrechtzuerhalten, wurde sofort absorbiert.

Nach etwa weiteren 2 Stunden wurde der Autoklav entleert und die wäßrige Phase abgetrennt, angesäuert und mit Äther (dreimal mit je 100 g) extrahiert.

Der Äther lieferte nach dem Trocknen einen Rückstand von 20 g Phenylelessigsäure (in einer Ausbeute von 74%, auf eingespeistes Benzylchlorid bezogen).

## Beispiel 14

In den Autoklaven des Beispiels 13 wurden 200 cm<sup>3</sup> Wasser, 80 g NaOH, 50 cm<sup>3</sup> p-Xylol, 0,1 g PdCl<sub>2</sub> · (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>2</sub>, 0,2 g P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> und 0,6 g Tetrabutylammonium-jodid eingespeist. Darauf wurde der Autoklav auf eine Temperatur von 95°C und einem CO-Druck von 5,07 bis 6,08 bar gebracht und innerhalb von 4 Stunden etwa 50 g Benzylchlorid und 0,2 g P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> zugeführt. Für insgesamt etwa 6 Stunden wurde ein Druck von 5,07 bis 6,08 bar CO aufrechterhalten. Danach wurde in der in Beispiel 13 angegebenen Weise weiter verfahren, wobei man 45 g Phenylelessigsäure er-

hielt. (Die Ausbeute betrug 83%, auf eingespeistes Benzylchlorid bezogen.)

### Beispiel 15

In einen 200-cm<sup>3</sup>-Autoklaven, ausgerüstet mit einem 5  
Magnetrührer und einem Thermometer, wurden  
1-Bromnaphthalin (7,3 g), p-Xylol (25 cm<sup>3</sup>), NaOH von  
25%-iger Konzentration (30 cm<sup>3</sup>), PdCl<sub>2</sub> · (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>2</sub>  
(0,2 g), P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (0,6 g), und Tetrabutylammonium-jodid 10  
(0,6 g) eingeführt.

Den Autoklaven spülte man mit Kohlenmonoxid aus  
und brachte die Innentemperatur auf 110°C. Bei dieser  
Temperatur hielt man die Mischung unter Rühren etwa  
4 Stunden unter einem CO-Druck von 9,12 bis 10,13 bar, 15  
dann ließ man die Reaktionsmischung abkühlen, trennte  
die wäßrige alkalische Phase ab, säuerte sie mit konzen-  
trierter HCl an und extrahierte sie dann mit Äthyläther  
(dreimal mit etwa je 50 cm<sup>3</sup>).

Der Ätherextrakt lieferte nach dem Trocknen 1,9 g 20  
eines 1-Naphthoesäure-Rückstandes, was einer Aus-  
beute von 31%, berechnet auf eingeführtes Bromnapht-  
halin entsprach.

25

30

35

40

45

50

55

60

65